

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. September 2005 (22.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/087705 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 209/62**, 211/35, 211/36, 211/50

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/050344

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. Januar 2005 (27.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 011 320.3 9. März 2004 (09.03.2004) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): ORSCHEL, Matthias [DE/DE]; Oberort 3, 48163 Münster (DE). LOMÖLDER, Rainer [DE/DE]; Gegasstrasse 44, 48153 Münster (DE). KOHLSTRUK, Stephan [DE/DE]; Am Alten Stadion 33, 48249 Dülmen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: DEGUSSA AG; Intellectual Property Management, Patente + Marken, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**WO 2005/087705 A1**

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF AMINES FROM COMPOUNDS COMPRISING CARBODIIMIDE GROUPS, BY HYDROLYSIS WITH WATER

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMINEN AUS CARBODIIMIDGRUPPEN AUFWEISENDEN VERBINDUNGEN DURCH HYDROLYSE MIT WASSER

(57) **Abstract:** The invention relates to a single or multiple-step method for the production of monoamines, diamines and/or polyamines from carbodiimide groups and, optionally, also other groups of compounds comprising isocyanate chemicals, by hydrolysis with water.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein ein- oder mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von Mono-, Di- und/oder Polyaminen aus Carbodiimidgruppen und gegebenenfalls auch andere Gruppen der Isocyanatchemie aufweisende Verbindungen durch Hydrolyse mit Wasser.

**Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Carbodiimidgruppen aufweisenden Verbindungen durch Hydrolyse mit Wasser**

Die Erfindung betrifft ein ein- oder mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von Mono-, Di- und/oder Polyaminen aus Carbodiimidgruppen und gegebenenfalls auch andere Gruppen der Isocyanatchemie aufweisenden Verbindungen durch Hydrolyse mit Wasser.

Mono-, Di- und/oder Polyamine eignen sich z. B. als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsverbindungen, als Ausgangsstoffe in Polykondensationsverfahren oder zur Herstellung von Di- oder Polyisocyanat-Verbindungen. Aliphatische Amine lassen sich durch Umsetzung von Alkylhalogeniden oder Alkoholen mit NH<sub>3</sub> (Ammonolyse), durch so genannte reduktive Aminierung von Ketonen oder Aldehyden, durch Aminoalkylierung (insbesondere Mannich-Reaktion), Reduktion von Amiden mit Lithiumaluminiumhydrid, katalytische Hydrierung von Nitrilen, Reduktion von Oximen mit Diboran oder von Aziden mit LiAlH<sub>4</sub> sowie durch Hofmannschen Abbau, Curtius-Umlagerung, Ritter-Reaktion, Schmidt-Reaktion oder Gabriel-Synthese gewinnen. Die aromatischen Amine sind durch Reduktion der leicht herstellbaren Nitro-Verbindungen gut zugänglich (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, 7<sup>th</sup> Edition Release 2003). Daneben lassen sich Mono-, Di- und/oder Polyamine auch durch saure oder alkalische, hydrolytische Spaltung von Urethanen, Isocyanaten und Harnstoffen synthetisieren [Houben-Weyl: Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York (1957), 11/I, 948 ff.].

(Poly-)Carbodiimide sind bekannt und können z. B. gezielt aus substituierten Harnstoffen, Thioharnstoffen, Carbamidsäureestern, Cyanamiden, Isocyanaten, Isothiocyanaten oder anderen Carbodiimiden hergestellt werden [Houben-Weyl: Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York (1987), E20/II, 1752; Houben-Weyl: Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York (1983), E4, 888]. Aufgrund ihrer Reaktivität werden (Poly-)Carbodiimide z. B. als Stabilisatoren und Promotoren in der Polymerchemie oder zur Aktivierung von Carbonsäuren in der Peptidsynthese eingesetzt. Die Reaktionen von (Poly-)Carbodiimiden mit Nukleophilen, wie z. B. Wasser, Alkoholen und Carbonsäuren, sind literaturbekannt und liefern die

entsprechenden (Poly-)Harnstoffe, (Poly-)Isoharnstoffe und (Poly-)Acylharnstoffe [Wagner et al., Angew. Chem. (1981), 93, 855-866; Houben-Weyl: Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York (1987), E20/II, 1756]. Gerade die Addition von Wasser an (Poly-)Carbodiimide wurde eingehend untersucht und liefert in jedem 5 Fall den entsprechenden Harnstoff [US 2 938 892; DE 29 41 253; Lewis et al., Chem. Eur. (2002), 8, 1934; Tordini et al., J. Phys. Chem. A (2003), 107, 1188; Kurzer et al., Chem. Rev. (1967), 67, 107].

Bis zum jetzigen Zeitpunkt war kein Verfahren zur direkten Umsetzung von 10 Carbodiimidgruppen aufweisenden Verbindungen in die entsprechenden Amine bekannt. Aufgabe war es daher, ein solches Verfahren zu finden.

Überaschenderweise wurde nun gefunden, dass Amine direkt, ohne Isolierung der als Zwischenprodukt auftretenden Harnstoffe, aus den entsprechenden (Poly-)Carbodiimid 15 aufweisenden Verbindungen hergestellt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein ein- oder mehrstufiges kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Mono-, Di- und/oder Polyaminen aus Carbodiimidgruppen aufweisenden Verbindungen durch Hydrolyse mit Wasser.

20 Das Verfahren zur Herstellung von Mono-, Di- und/oder Polyaminen aus Carbodiimidgruppen und gegebenenfalls auch andere Gruppen der Isocyanatchemie aufweisende Verbindungen durch Hydrolyse erfolgt dadurch, dass (Poly-)Carbodiimide mit Wasser, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines sauren oder basischen Katalysators und/oder gegebenenfalls eines 25 Lösemittels, umgesetzt werden.

Als Carbodiimidgruppen aufweisende Verbindungen werden bevorzugt mit Gruppen der Isocyanatchemie modifizierte (Poly-)Carbodiimide eingesetzt, wie z. B. mit Urethan-, Isocyanat-, Amin-, Amid-, (Iso-)Harnstoff-, Biuret-, Isocyanurat-, Uretdion-, Guanidin-, 30 Formamidin-, Oxamidin-, Imidazolin-, Uretonimin- und/oder Allophanat-Gruppen modifizierte

aromatische, cycloaliphatische, (cyclo)aliphatische oder aliphatische (Poly-)Carbodiimide.

Bevorzugt werden die (Poly-)Carbodiimide eingesetzt, die aus (Poly-)Isocyanaten, (Poly-)Isocyanat-Derivaten oder (Poly-)Isocyanat-Homologen mit aliphatischen oder 5 aromatischen Isocyanat-Gruppen hergestellt werden. Besonders bevorzugt werden die (Poly-)Carbodiimide eingesetzt, die aus den Polyisocyanaten, ausgewählt aus 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1,12-Diisocyanatododecan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H12MDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl)-benzol 10 (XDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDI), 2,4-Diisocyanatotoluol (TDI), Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4(2,4,4)-trimethylhexan (TMDI) und ggf. Isomeren, höheren Homologen bzw. technischen Gemischen der einzelnen 15 Polyisocyanate, hergestellt werden.

15 Bevorzugt werden aus den oben genannten Carbodiimidgruppen aufweisenden Verbindungen Polyamine, ausgewählt aus 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Diaminododecan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1-Amino-5-aminomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDA), Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan (H12MDA), 1,3-Bis-(1-amino-1-methyl)-benzol (XDA), 1,3-Bis-(1-amino-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDA), 2,4-Diaminotoluol (TDA), Bis-(4-aminophenyl)-methan (MDA), 1,6-Diamino-2,2,4(2,4,4)-trimethylhexan (TMDA) und ggf. Isomere, höhere 20 Homologe bzw. technischen Gemische der einzelnen Polyamine, hergestellt.

Das Verfahren wird bevorzugt so durchgeführt, dass die Carbodiimidgruppen aufweisenden Verbindungen mit einer Menge an Wasser, die mindestens für die Hydrolyse der 25 Carbodiimidbindungen und der gegebenenfalls mit umzusetzenden Gruppen der Isocyanatchemie ausreichend ist, bei einer Temperatur von 0 bis 400 °C und einem Druck von 0 bis 500 bar umgesetzt werden. Die gebildeten Mono-, Di- und/oder Polyamine werden durch geeignete Trennverfahren, wie Destillation, Kristallisation, Extraktion, Sorption, Permeation, Phasentrennung oder Kombinationen aus den genannten, isoliert. Die Umsetzung kann mit 30 einem sauren oder basischen, heterogenen oder homogenen Katalysator sowie gegebenenfalls

mit einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch oder beidem erfolgen.

Die für die stöchiometrische Umsetzung benötigte Wassermenge beträgt mindestens 2 Mol Wasser pro Mol Carbodiimidgruppe und eine entsprechende Menge für die Umsetzung der gegebenenfalls zusätzlich vorhandenen Gruppen der Isocyanatchemie. Grundsätzlich ist die 5 verwendete Wassermenge nicht limitiert. Bevorzugt wird jedoch die 2- bis 100-fache, besonders bevorzugt die 5- bis 80-fache, ganz besonders bevorzugt die 10-fache stöchiometrische Wassermenge eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ohne oder mit Lösemittel oder Lösemittelgemischen 10 durchgeführt werden. Als Lösemittel können alle gängigen Lösemittel eingesetzt werden, bevorzugt werden Alkohole eingesetzt, besonders bevorzugt solche Alkohole, die bei der Hydrolyse von gegebenenfalls mit enthaltenen Urethangruppen gebildet werden. Das Lösemittel kann in jedem Mengenverhältnis eingesetzt werden, bevorzugt jedoch in einer ausreichenden Menge, damit das Reaktionsgemisch unter den gegebenen 15 Reaktionsbedingungen einphasig vorliegt. Es ist allerdings auch möglich, die Umsetzung in einem zwei- oder mehrphasigen Gemisch durchzuführen und somit die anschließende Aufreinigung zu vereinfachen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Temperaturen von 0 bis 400 °C, bevorzugt bei 150 20 bis 300 °C, durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei einem Druck von 0 bis 500 bar, bevorzugt bei 20 bis 150 bar, durchgeführt werden. Besonders bevorzugt wird bei dem sich einstellenden Dampfdruck der Reaktionsmischung bei Reaktionstemperatur gearbeitet, welcher stark von der 25 Zusammensetzung abhängt.

Das Einsetzen der Reaktion ist durch die Abspaltung von Kohlendioxid zu erkennen. Es ist günstig, das bei der Reaktion entstehende Kohlendioxid aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, damit dieses nicht für Nebenreaktionen (z. B. Carbaminsäure- bzw. Salzbildung) zur 30 Verfügung steht. Diese Kohlendioxid-Ausschleusung aus dem Reaktionsgemisch kann

kontinuierlich oder diskontinuierlich und gegebenenfalls unter Verwendung eines Strip-Gases wie z. B. Stickstoff erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich in allen gängigen Reaktorsystemen, wie z. B. in Rührkesselreaktoren, Strömungsrohrreaktoren, Wirbelschicht-  
5 reaktoren, Festbettreaktoren, Blasensäulen, Reaktivdestillationsreaktoren, Mikroreaktoren oder Kombinationen oder Kaskaden der genannten Reaktoren, erfolgen. Das Verfahren kann ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. In einem mehrstufigen Verfahren werden Druck und Temperatur bzw. die Wasser- und/oder Katalysatormenge in den einzelnen Verfahrensschritten derart gewählt, dass das Verfahren in der ersten Stufe vom Carbodiimid  
10 bis zum Harnstoff und in der zweiten Stufe bis zum Amin durchgeführt wird. Dabei ist eine Isolierung und/oder Aufreinigung der Intermediate nicht notwendig.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens, ohne das dieses darauf beschränkt ist.

15

### **Beispiel 1**

#### **Umsetzung von Dicyclohexylcarbodiimid zu Cyclohexylamin**

500 g Dicyclohexylcarbodiimid werden in einem Autoklaven auf 190 °C aufgeheizt. Anschließend werden unter Rühren aus einer auf 190 °C temperierten Vorlage 900 g Wasser  
20 zugegeben. Dabei stellt sich im Autoklaven der Dampfdruck der Reaktionsmischung ein. Während der Reaktion steigt der Druck aufgrund der Kohlendioxid-Entwicklung weiter an. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird der Versuch beendet und das Reaktionsgemisch gaschromatographisch untersucht. Insgesamt werden 178 g Cyclohexylamin gefunden, was einer theoretischen Ausbeute von 37 %, bezogen auf das eingesetzte Dicyclohexylcarbodiimid,  
25 entspricht.

### **Beispiel 2**

#### **Umsetzung von Dicyclohexylcarbodiimid zu Cyclohexylamin**

500 g Dicyclohexylcarbodiimid werden in einem Autoklaven auf 190 °C aufgeheizt.  
30 Anschließend werden unter Rühren aus einer auf 190 °C temperierten Vorlage 900 g einer

wässrigen, 0,25-molaren Natriumhydroxidlösung zugegeben. Dabei stellt sich im Autoklaven der Dampfdruck der Reaktionsmischung ein. Während der Reaktion steigt der Druck aufgrund der Kohlendioxid-Entwicklung weiter an. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird der Versuch beendet und das Reaktionsgemisch gaschromatographisch untersucht. Insgesamt werden 298 g 5 Cyclohexylamin gefunden, was einer theoretischen Ausbeute von 62 %, bezogen auf das eingesetzte Dicyclohexylcarbodiimid, entspricht.

### Beispiel 3

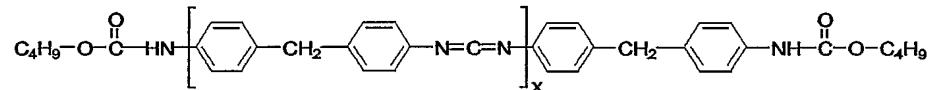
#### **Umsetzung von Dicyclohexylcarbodiimid zu Cyclohexylamin**

10 Die Durchführung des Experiments erfolgt analog zum Beispiel 2, jedoch wird der Druck im Autoklaven mit Stickstoff auf 55 bar eingestellt und während der gesamten Reaktion ein Stickstoffstrom von 50 g/h durch die Reaktionsmischung geleitet, um das entstehende Kohlendioxid kontinuierlich zu entfernen.

Insgesamt werden 399 g Cyclohexylamin gefunden, was einer theoretischen Ausbeute von 15 83 %, bezogen auf das eingesetzte Dicyclohexylcarbodiimid, entspricht.

### Beispiel 4

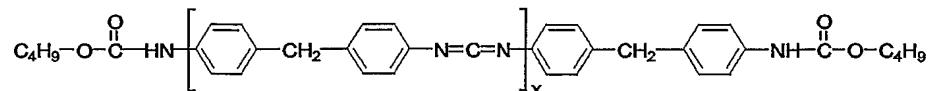
#### **Umsetzung von**



20 mit  $x = 4,7$

#### **zu Diaminodiphenylmethan**

#### **Das Edukt mit der Zusammensetzung**



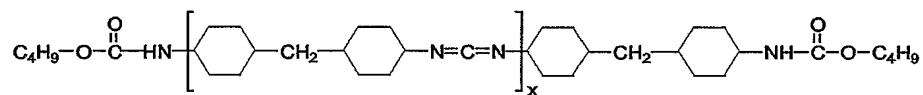
25 mit  $x = 4,7$

wird nach US 2 941 983 aus Diisocyanatodiphenylmethan und n-Butanol hergestellt ( $x = 4,7$ ; aus Carbodiimidgehalt und mittlerer Molmasse berechnet). 50 g dieses Polycarbodiimids

werden mit 400 g n-Butanol in einem Autoklaven auf 230 °C aufgeheizt. Anschließend werden unter Rühren aus einer auf 230 °C temperierten Vorlage 100 g einer wässrigen, 0,25-molaren Natriumhydroxidlösung zugegeben und der Druck mit Stickstoff auf 55 bar eingestellt. Während der Reaktion wird ein Stickstoffstrom von 30 g/h durch die Reaktionsmischung geleitet, um das entstehende Kohlendioxid kontinuierlich zu entfernen. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird der Versuch beendet und das Reaktionsgemisch gaschromatographisch untersucht. Insgesamt werden 33 g Diaminodiphenylmethan gefunden, was einer theoretischen Ausbeute von 81 %, bezogen auf das eingesetzte Polycarbodiimid, entspricht.

10 **Beispiel 5**

**Umsetzung von**

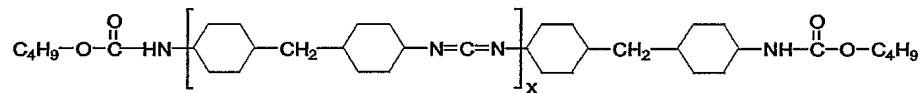


mit x = 1,1

**zu Diaminodicyclohexylmethan**

15

**Das Edukt mit der Zusammensetzung**



mit x = 1,1

wird analog zu Beispiel 4 aus Diisocyanatodicyclohexylmethan und n-Butanol hergestellt (x = 20 1,1; aus Carbodiimidgehalt und mittlerer Molmasse berechnet). 50 g dieses Polycarbodiimids werden mit 400 g n-Butanol in einem Autoklaven auf 230 °C aufgeheizt. Anschließend werden unter Rühren aus einer auf 230 °C temperierten Vorlage 100 g einer wässrigen, 0,25-molaren Natriumhydroxidlösung zugegeben und der Druck mit Stickstoff auf 55 bar eingestellt. Während der Reaktion wird ein Stickstoffstrom von 30 g/h durch die Reaktionsmischung geleitet, um das entstehende Kohlendioxid kontinuierlich zu entfernen. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird der Versuch beendet und das Reaktionsgemisch gaschromatographisch untersucht. Insgesamt werden 28 g Diaminodicyclohexylmethan gefunden, was einer theoretischen Ausbeute von 87 %, bezogen auf das eingesetzte Polycarbodiimid, entspricht.

**Patentansprüche:**

1. Ein- oder mehrstufiges, kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Mono-, Di- und/oder Polyaminen aus Carbodiimidgruppen aufweisenden Verbindungen durch Hydrolyse mit Wasser.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Carbodiimidgruppen aufweisende Verbindungen (Poly-)Carbodiimide eingesetzt  
10 werden, die aus (Poly-)Isocyanaten, (Poly-)Isocyanat-Derivaten oder (Poly-)Isocyanat-Homologen mit aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen hergestellt werden.
3. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass als Carbodiimidgruppen aufweisenden Verbindungen (Poly-)Carbodiimide eingesetzt werden, die aus den Polyisocyanaten, ausgewählt aus 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1,12-Diisocyanatododecan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI), Bis-(4-isocyanato-cyclohexyl)-methan (H12MDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl)-benzol (XDI), 1,3-Bis-  
20 (1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDI), 2,4-Diisocyanatotoluol (TDI), Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4(2,4,4)-trimethylhexan (TMDI) bzw. deren Isomeren, höheren Homologen und/oder technischen Gemischen der einzelnen Polyisocyanate, hergestellt werden.
- 25 4. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass mit Gruppen der Isocyanatchemie modifizierte (Poly-)Carbodiimide eingesetzt werden.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 4,  
dadurch gekennzeichnet,

dass mit Gruppen der Isocyanatchemie modifizierte (Poly-)Carbodiimide eingesetzt werden, ausgewählt aus mit Urethan-, Isocyanat-, Amin-, Amid-, (Iso-)Harnstoff-, Biuret-, Isocyanurat-, Uretdion-, Guanidin-, Formamidin-, Oxamidin-, Imidazolin-, Uretonimin- und/oder Allophanat-Gruppen modifizierte aromatische, cycloaliphatische, (cyclo)aliphatische oder aliphatische (Poly-)Carbodiimide.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass mit einer Menge an Wasser, die mindestens für die Hydrolyse der  
10 Carbodiimidbindungen und der gegebenenfalls mit umzusetzenden Gruppen der  
Isocyanatchemie ausreichend ist, umgesetzt wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass die eingesetzte Wassermenge mindestens 2 Mol Wasser pro Mol Carbodiimidgruppe  
und eine entsprechende Menge für die Umsetzung der gegebenenfalls zusätzlich  
vorhandenen Gruppen der Isocyanatchemie beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
dass die eingesetzte Wassermenge die 5- bis 100fache stöchiometrische Menge, bevorzugt  
die 5- bis 80fache, besonders bevorzugt die 10fache stöchiometrische Menge, bezogen auf  
die zur Umsetzung der Carbodiimidgruppen und der gegebenenfalls zusätzlich  
vorhandenen Gruppen der Isocyanatchemie benötigten stöchiometrischen Wassermenge,  
25 beträgt.

9. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass mit einem sauren oder basischen, heterogenen oder homogenen Katalysator oder  
30 Mischungen aus sauren oder basischen, heterogenen oder homogenen Katalysatoren

umgesetzt wird.

10. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass bei einer Temperatur von 0 bis 400 °C umgesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Verfahren bei Temperaturen von 150 bis 300 °C durchgeführt wird.
- 10 12. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass bei einem Druck von 0 bis 500 bar umgesetzt wird.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Verfahren bei einem Druck von 20 bis 150 bar durchgeführt wird.
14. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
dass die gebildeten Mono-, Di- und/oder Polyamine durch Trennverfahren ausgewählt aus  
Destillation, Kristallisation, Extraktion, Sorption, Permeation, Phasentrennung oder  
Kombinationen dieser aufgearbeitet werden.
- 25 15. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass mit oder ohne Lösemittel umgesetzt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15,  
30 dadurch gekennzeichnet,

dass als Lösemittel oder Lösemittelgemisch Alkohole eingesetzt werden, bevorzugt solche Alkohole, die bei der Hydrolyse von gegebenenfalls mit enthaltenen Urethangruppen gebildet werden.

17. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
dass bei dem sich einstellenden Dampfdruck der Reaktionsmischung bei Reaktionstemperatur gearbeitet wird.
18. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass das bei dem Verfahren entstehende Kohlendioxid aus dem Reaktionsgemisch kontinuierlich oder diskontinuierlich, gegebenenfalls unter Verwendung eines Strip-Gases, bevorzugt Stickstoff, entfernt wird.
- 15 19. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich in Reaktorsystemen, ausgewählt aus Rührkesselreaktoren, Strömungsrohrreaktoren, Wirbelschicht-Reaktoren, Festbettreaktoren, Blasensäulen, Reaktivdestillationsreaktoren, Mikroreaktoren oder  
20 Kombinationen oder Kaskaden der genannten Reaktoren, durchgeführt wird.
20. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass Polyamine, ausgewählt aus 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-  
25 Diaminododecan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1-Amino-5-aminomethyl-3,3,5-trimethylcyclohexan (IPDA), Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan (H12MDA), 1,3-Bis-(1-amino-1-methyl)-benzol (XDA), 1,3-Bis-(1-amino-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDA), 2,4-Diaminotoluol (TDA), Bis-(4-aminophenyl)-methan (MDA), 1,6-Diamino-2,2,4(2,4,4)-trimethylhexan (TMDA) und ggf. Isomere, höhere Homologe bzw. technischen Gemische  
30 der einzelnen Polyamine, hergestellt werden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/050344

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C209/62 C07C211/35 C07C211/36 C07C211/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SMITH, P.A.S.: "Observations on the formation and breakdown of tetrazoles" J. AM. CHEM. SOC., vol. 76, 1954, pages 436-441, XP002331591 page 438, column 1, paragraph 2 page 440, column 1, last paragraph -----	1,6-12, 14,15
Y	SMITH, P.A.S. ET AL.: "The thermal breakdown of diaryltetrazoles" J. AM. CHEM. SOC., vol. 80, 1958, pages 4647-4654, XP002331592 page 4647, column 2 page 4648, column 1, lines 8-10 -----	1-20
X	US 4 927 969 A (KAHLE, II ET AL) 22 May 1990 (1990-05-22) abstract; claims; examples -----	1
Y	-----	1-20
	-----	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June 2005

Date of mailing of the international search report

24/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiernan, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/050344

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MOELLER F: "AMINE DURCH SPALTUNG 10. SPALTUNG MIT ALKALIEN" HOUBEN-WEYL METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE, GEORGE THIEME VERLAG, STUTTGART, DE, vol. B-XI/1, January 1957 (1957-01), pages 948-954, XP002008674 cited in the application page 952, last paragraph page 953, paragraph 1 -----	1-20
Y	US 2 938 892 A (SHEEHAN JOHN C) 31 May 1960 (1960-05-31) cited in the application column 2, paragraph 2 -----	1-20
A	US 2 941 983 A (SMELTZ KENNETH C) 21 June 1960 (1960-06-21) cited in the application examples -----	1-20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/050344

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4927969	A 22-05-1990	NONE	
US 2938892	A 31-05-1960	NONE	
US 2941983	A 21-06-1960	NONE	

## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/050344

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C209/62 C07C211/35 C07C211/36 C07C211/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SMITH, P.A.S.: "Observations on the formation and breakdown of tetrazoles" J. AM. CHEM. SOC., Bd. 76, 1954, Seiten 436-441, XP002331591	1,6-12, 14,15
Y	Seite 438, Spalte 1, Absatz 2 Seite 440, Spalte 1, letzter Absatz	1-20
X	SMITH, P.A.S. ET AL.: "The thermal breakdown of diaryltetrazoles" J. AM. CHEM. SOC., Bd. 80, 1958, Seiten 4647-4654, XP002331592 Seite 4647, Spalte 2 Seite 4648, Spalte 1, Zeilen 8-10	1
Y	US 4 927 969 A (KAHLE, II ET AL) 22. Mai 1990 (1990-05-22) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele	1-20
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13. Juni 2005

24/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kiernan, A

## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/050344

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	MOELLER F: "AMINE DURCH SPALTUNG 10. SPALTUNG MIT ALKALIEN" HOUBEN-WEYL METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE, GEORGE THIEME VERLAG, STUTTGART, DE, Bd. B-XI/1, Januar 1957 (1957-01), Seiten 948-954, XP002008674 in der Anmeldung erwähnt Seite 952, letzter Absatz Seite 953, Absatz 1 -----	1-20
Y	US 2 938 892 A (SHEEHAN JOHN C) 31. Mai 1960 (1960-05-31) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Absatz 2 -----	1-20
A	US 2 941 983 A (SMELTZ KENNETH C) 21. Juni 1960 (1960-06-21) in der Anmeldung erwähnt Beispiele -----	1-20

**INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/050344

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4927969	A 22-05-1990	KEINE	
US 2938892	A 31-05-1960	KEINE	
US 2941983	A 21-06-1960	KEINE	